

## 明 細 書

### 環状有機ケイ素化合物の製造方法並びにアルコール性水酸基を有するケイ素系樹脂及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、環状有機ケイ素化合物の製造方法に関し、さらに詳しくは、有機置換基により保護された水酸基を有するアルコキシシランの製造法に関する。

また、本発明は、アルコール性水酸基を有する新規な有機ケイ素樹脂及びその製造方法に関する。

本発明の有機ケイ素系樹脂は、リソグラフィー用材料及び有機-無機ハイブリッド材料等の原料として有用である。

#### 背景技術

[0002] (環状有機ケイ素化合物)

保護されたアルカリ可溶性基を有するハロゲノシラン及びアルコキシシランとして多くの化合物が知られている。保護されたアルカリ可溶性基として、カルボキシル基やフェノール、カテコール（例えば、特許文献1、特許文献2）又はアルコールにおける保護された水酸基がある。

アルカリ可溶性基を有するハロゲノシラン及びアルコキシシランは、リソグラフィー用材料、有機-無機ハイブリッド材料等の原料として有用である。

[0003] 特許文献1：特開2002-249493号公報

特許文献2：特開2002-338583号公報

[0004] しかしながら、アルカリ可溶性基を有するハロゲノシラン又はアルコキシシランの製造方法として今までに知られている方法は、多段階合成反応を利用する方法であるため、安価な製造方法には適さない。

一方、有機基により保護された水酸基を有する環状有機珪素化合物として、オキサ-シラシクロペンタン類が知られている（例えば、非特許文献1、非特許文献2）。

[0005] 非特許文献1 : J. Org. Chem. 1997, 62, 4206-4207

非特許文献2 : J. Org. Chem. 2002, 67, 2056-2064

[0006] また、オキサ - シラシクロペンタン類は、加水分解により容易に開環反応を引き起こし、アルコール性水酸基を有するケイ素系樹脂を与えることが知られている（例えば、非特許文献3、非特許文献4）。

非特許文献3 : MakromolekulareChemie 1964, 73, 85

非特許文献4 : MakromolekulareChemie 1966, 97, 241

[0007] （アルコール性水酸基を含有する有機ケイ素樹脂）

アルコール性水酸基を含有する有機ケイ素樹脂は各種のものが知られている。従来の有機ケイ素樹脂は、骨格を構成する高分子の有機ケイ素樹脂にアルコール性水酸基を導入して得られるものである（例えば、特許文献1～4）。

特許文献1 : 特開平 8-2 3 1 9 2 4 号公報

特許文献2 : 特開平 9-1 7 6 3 2 1 号公報

特許文献3 : 特開 2 0 0 1-2 1 3 9 6 3 号公報

特許文献4 : 特開 2 0 0 3-1 4 6 8 3 2 号公報

[0008] これらの従来の有機ケイ素樹脂は、高分子中の特定の反応性基とアルコール性水酸基を有する化合物を反応させる高分子反応により得られるため、アルコール性水酸基の導入量を精密にコントロールすることが難しく、また高分子反応終了後、原料が残存した場合、これらを除去し、有機ケイ素樹脂を精製することが困難である。

[0009] アルコール性水酸基を有するケイ素樹脂を得る方法として、脂環式エポキシドを有する有機ケイ素樹脂を合成後、酸化反応（高分子反応）を利用し、ジオールを有する有機ケイ素樹脂に変換する方法も報告されている（例えば、特許文献5）。

特許文献5 : 特開平 1 0-8 7 8 3 4 号公報 また、アルコール性水酸基を有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子についても報告されている（例えば、特許文献6）。

特許文献6：特開平 1 1-1 1 6 6 8 1 号公報

- [0010] アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂は、アルカリ可溶性基を発現するため、リソグラフィー用材料、有機-無機ハイブリッド材料等の原料として有用である。

特許文献7：特開 2 0 0 3-1 4 9 8 2 2 号公報 また、これらの樹脂は、シリル化剤と容易に反応するため、各種の機能性材料の原料となりえる。

- [0011] 一方、オキサ - シラシクロペンタン類は、有機合成における中間体としての利用が報告されている。

- [0012] 非特許文献1：J. Org. Chem. 1997, 62, 4206

非特許文献2：J. Org. Chem. 2002, 67, 2056

- [0013] また、オキサ - シラシクロペンタン類は、加水分解により容易に開環反応を引き起こし、水酸基を与えるため、基礎的な研究もなされてきた。

非特許文献3：MakromolekulareChemie 1964, 73, 85

非特許文献4：MakromolekulareChemie 1966, 97, 241

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0014] オキサ - シラシクロペンタン類は、開環反応を行うことにより、アルコール性水酸基を生成することから、種々の有機合成中間体、反応剤、樹脂原料として有用である。

しかし、通常オキサ - シラシクロペンタン類を合成するには、1) オレフィン類とヒドロシランとのヒドロシリレーション及び2) 閉環反応の少なくとも2段階の反応を行わせる必要があり、化合物によっては2段階以上の反応工程を必要とする。

- [0015] 本発明は、オキサ - シラシクロペンタン類と同様の構造を有する環状有機珪素化合物の合成を、1段階の反応で完結させ、目的とする化合物を高純度且つ高収率で得られる製造法を提供することを課題とする。

- [0016] 上記に記述したように、有機ケイ素樹脂にアルコール性水酸基を導入する場合、高分子反応を利用した報告が殆どであり、精密な樹脂組成の制御は非

常に困難なものであった。

加えて、アルコール性水酸基は樹脂中に残存するシラノールと反応し易く、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂は容易にゲル化し易い。

本発明者らは、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂及びその製造法を構築することをもうひとつの課題とした。

### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、環状有機ケイ素化合物の製造方法に関する発明 1（以下、本発明 1 と略す）及びアルコール性水酸基を含有する有機ケイ素樹脂に関する発明 2（以下、本発明 2 と略す）に関する。

本発明 1 の製造法は、遷移金属触媒の存在下で、下記一般式（1）で表されるオレフィン類および下記一般式（2）で表されるアルコキシシランを反応させることを特徴とする下記一般式（3）で表される環状有機ケイ素化合物の製造方法である。

[0018] [化1]



[0019] [式中、Zは、水酸基が結合する炭素原子から遠い末端炭素原子C<sub>ε</sub>が炭素-炭素不飽和結合を形成している炭素数2～5のアルケニル基を示し、Rはメチル基または水素を示し、Meはメチル基を示す。]

[0020] [化2]



[0021] [式中、 $\text{R}_1$ は、炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシル基を示し、 $\text{R}_2$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、複数の $\text{R}_2$ は互いに同一でも異なってもよい。]

[0022] [化3]



[式中、 $\text{Z}'$ は、 $\text{Z}$ の炭素-炭素不飽和結合を飽和結合にし、 $\text{Z}$ の末端炭素原子 $\text{C}_E$ が $\text{Si}$ 原子と結合する炭素数2～5のアルキレン基を示し、 $\text{R}$ はメチル基または水素を示し、 $\text{R}_1$ は炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシル基を示し、 $\text{R}_2$ は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

[0023] 本発明2は、オキサ-シラシクロペンタン類等の環状有機ケイ素化合物を樹脂原料に用いることにより、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂を提供するものであ

る。

本発明 2 の有機ケイ素樹脂は、上記一般式 (3) で表される環状有機ケイ素化合物 (以下、環状有機ケイ素化合物 [3] と略す)、又はこれと多官能アルコキシシランとの混合物を加水分解及び縮合してなり、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂である。

[0024] 原料の得易さ、原料コストを考えると、望ましい原料化合物は、上記一般式 (3) において、各置換基が以下のものである環状有機ケイ素化合物 (以下、DESMBO と略す) である。

Z' : エチレン基

R : メチル基

R<sub>1</sub> : エトキシ基

R<sub>2</sub> : エチル基

この化合物の加水分解・縮合を行うことにより、組成の制御が容易で、経時変化の無い安定な、アルコール性水酸基を有するケイ素樹脂を容易に得ることができる。

[0025] 本発明 2 の有機ケイ素樹脂を得るための好ましい製造方法は、環状有機ケイ素化合物 [3] 又はこれと多官能アルコキシシランとの混合物を、生成する重合体の濃度を 30 質量%以下に維持しつつ、有機溶媒中で加水分解及び縮合する方法である。

好ましい製造方法は、以下の 4 段階の工程からなる。

工程 (1) : 有機溶媒中、環状有機ケイ素化合物 [3]、又はこれと多官能アルコキシシランからなる混合物を加水分解し、更に有機溶媒を加えた後、脱水剤を加え脱水する。

工程 (2) : 脱水剤をろ過後、シリル化剤を用いて樹脂末端シラノールを封止する。

工程 (3) : 溶媒を留去後、有機溶媒、水を加え、アルコール性水酸基を有

する有機ケイ素樹脂を水洗する。

工程（４）：脱水剤を加え、樹脂を脱水後、溶媒を留去し、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂を得る。

## 発明の効果

[0026] 本発明１によって、有機置換基により保護されたアルコール性水酸基及びアルコキシシル基を有する環状有機ケイ素化合物を１段階反応によって合成することができる。

本発明１の方法によれば、副反応を抑制することができ、目的とする環状有機珪素化合物を高純度且つ高収率で得ることができる。

オキサ－シラシクロペンタン類を製造する場合には、９８％以上の高純度品を容易に得ることができる。

[0027] 本発明１により得られた環状有機珪素化合物は、アルコキシシリル基を有するため、他の有機ケイ素化合物（ポリマーを含む）との反応によりシロキサン結合を形成したり、無機化合物中のシラノール基とカップリング反応させることができる。

また、本発明１により得られる環状有機珪素化合物は、加水分解反応により容易に開環してアルコール性水酸基を生成し、このアルコール性水酸基は、アルカリ可溶性基、架橋性基として機能する。すなわち、ケイ素官能性および保護された炭素官能性基をもつ複反応性ケイ素化合物として機能する。

本製造法により得られる環状有機ケイ素化合物は、そのため、有機合成の中間体、樹脂の合成原料、樹脂の改質剤、無機化合物の表面処理剤として有用である。

[0028] 本発明２によって、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂が得られる。

本発明２の製造法によれば、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂を、組成の制御を容易に行いつつ、分子量変化が無く安定に製造することが

できる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明 1 は、上記一般式 (3) で表される環状有機ケイ素化合物の製造法に関する。以下、本発明 1 に関して詳述する。

[0030] 上記一般式 (3) で表される環状有機ケイ素化合物は、水酸基を有するオレフィン類 (1) とアルコキシシラン類 (2) を遷移金属触媒の存在下で、ハイドロシリレーション反応及び閉環縮合反応 (脱アルコール反応) を行わせることにより合成される。

本発明 1 では、これらの反応を瞬時に行わせることができるため、副反応が殆ど起こらず、極めて高純度且つ高収率で目的化合物を得ることができる。

[0031] ○水酸基を有するオレフィン類

水酸基を有するオレフィン類は、下記一般式 (1) で表される。

[0032] [化4]



[0033] 式中、Z は、水酸基が結合する炭素原子から遠い末端炭素原子  $\text{C}_\text{E}$  が炭素-炭素不飽和結合を形成している炭素数 2 ～ 5 のアルケニル基を示し、R は、メチル基または水素を示し、メチル基が好ましく、Me はメチル基を示す。

オレフィン類の好ましい例として、1 - プロペン - 3 - メチル - 3 - オール、1 - ブテン - 4 - メチル - 4 - オール、1 - ペンテン - 5 - メチル - 5 - オール、1 - ヘキセン - 6 - メチル - 6 - オール、1 - ブテン - 3 - メチル - 3



- オール、1 - ペンテン - 4 - メチル - 4 - オール、1 - ヘキセン - 5 - メチル - 5 - オール及び1 - ヘプテン - 6 - メチル - 6 - オールがある。

これらの中では、原料が得易いことから、1 - ブテン - 3 - メチル - 3 - オールが最も好ましい。

オレフィン類（１）として、水酸基の $\alpha$ 位にメチル基を有しない化合物を用いると、副生成物が多量に生成し、目的化合物の収率が著しく低下する。

[0034] ○アルコキシシラン類

アルコキシシラン類は、下記一般式（２）で表される。

[0035] [化5]



[0036] [式中、 $\text{R}_1$ は、炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 $\text{R}_2$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、複数の $\text{R}_2$ は互いに同一でも異なってもよい。]

[0037] アルコキシシラン類の好ましい例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジプロポキシシラン、メトキシジエトキシシラン、メトキシジプロポキシシラン、エトキシジプロポキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン等が例示される。これらの中にあつて、 $\text{R}_1$ がエトキシ基、 $\text{R}_2$ エチル基がであるトリエトキシシランが最も好ましい。

[0038] ○触媒

上記一般式（１）のオレフィン類と上記一般式（２）のアルコキシシランを遷移金属触媒の存在下で、ヒドロシリレーション反応及び閉環縮合反応

(脱アルコール反応)を行わせる。

本発明 1 で用いる触媒は、ハイドロシリレーション反応を促進するものとして知られているものであれば、特に制限はなく、好ましい触媒として、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金等の第 8 属から第 10 属金属の単体、有機金属錯体、金属塩、金属酸化物等がある。

通常、白金系の触媒が使用され、好ましい白金系触媒としては、塩化白金酸六水和物 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{cis-PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、白金カーボン、ジビニルシロキサンが配位した白金錯体 (Pt-dvds) 等が例示される。なお、Ph はフェニル基を表わす。

触媒の使用量は、上記一般式 (1) のオレフィン類に対して、0.1 ppm から 1,000 ppm であることが好ましい。

#### [0039] ○反応条件

オレフィン類 (1) とアルコキシシラン (2) の好ましい仕込み比は、これらの原料化合物の内、高沸点を有する化合物の 100 モルを基準として、低沸点を有する化合物を 110 ~ 120 モルとする割合である。

これは、合成後の蒸留による精製を容易に行うためである。

通常、アルコキシシラン (2) がオレフィン類 (1) より低沸点を有する化合物であることから、アルコキシシラン (2) をオレフィン類 (1) より過剰に用いる。

また、反応温度の制御操作は、外部からの加熱およびアルコキシシランの供給速度に依存するため、一概に決められないが、通常、反応温度を 40 ~ 120 °C の範囲に保持することで、ハイドロシリレーション反応及び閉環縮合反応 (脱アルコール反応) を円滑に継続させることができる。

上記の反応により得られる生成物は、適宜蒸留等の精製工程により未反応の原料を除去することにより、更に高純度化され、容易に 90 % 以上の純度とすることができる。

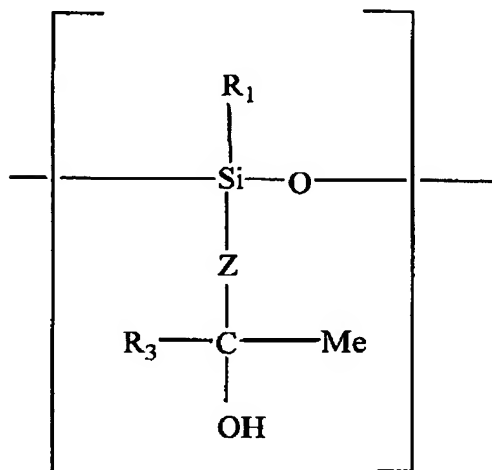
## [0040] ○環状有機ケイ素化合物〔3〕の加水分解・縮合

上記のようにして合成された環状有機ケイ素化合物〔3〕は、酸または塩基性条件下で加水分解し、有機ケイ素樹脂の骨格を形成すると同時に、樹脂骨格に水酸基を導入することができる。

加水分解・縮合による生成物は、以下の繰り返し単位を有する重合体である。

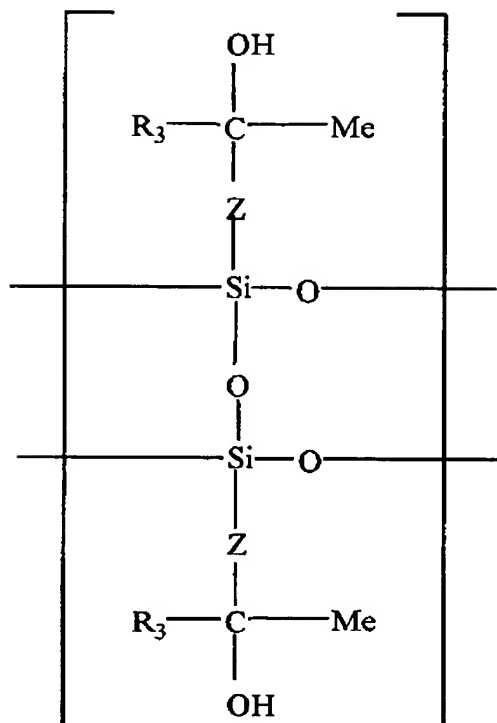
即ち、上記一般式（3）における $R_1$ が炭素数1～3のアルキル基である場合、繰り返し単位は下記〔A〕であり、

## [0041] [化6]



上記一般式（3）における $R_1$ が炭素数1～3のアルコキシル基である場合、繰り返し単位は、下記〔B〕である。

[0042] [化7]



上記 [A]、[B] の何れの繰り返し単位も、環状有機ケイ素化合物 [3] の環が開環して生成する水酸基を有する点に特徴がある。

[0043] 本発明の有機ケイ素樹脂は、環状有機ケイ素化合物 [3] を単独で加水分解・縮合する以外に、環状有機ケイ素化合物 [3] と多官能アルコキシシランとの混合物を加水分解・共縮合して得られるものを含む。

好ましい多官能アルコキシシランとしては、3～4官能のアルコキシシランがあり、炭素数1～3のアルキル基および／または炭素数1～3のアルコキシ基からなるものが好ましい。好ましい3～4官能のアルコキシシランとしては、例えばトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等がある。

多官能アルコキシシランの好ましい割合は、環状有機ケイ素化合物 [3] の1モル当たり10モル以下となる割合である。

本発明の有機ケイ素系樹脂の好ましい数平均分子量は、1000～100

万であり、GPCで測定される好ましい平均分子量は1000～10万である。

[0044] 好ましい酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸等が例示される。

好ましい塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドキシド、トリエチルアミン、ピリジン等が例示される。

加水分解に使用する水の好ましい量は、理論量以上であり、望ましくは理論量の1.5～2倍である。

加水分解時に用いる好ましい有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、ヘキサン等が例示され、単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

好ましい分子量調整剤としては、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、テトラフェニルジメチルジシロキサン、テトライソプロピルジシロキサン等が例示される。

[0045] 加水分解後の脱水剤としては、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等が例示され、脱水効果があり、樹脂を汚染しないものであれば種類にこだわることはない。

[0046] シリル化剤により、樹脂末端シラノールを封止する。樹脂末端シラノールが封止されることにより、経時安定なアルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂が構築できる。

好ましいシリル化剤としては、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、トリス(トリメチルシリル)アミン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルフェニルシラン、トリメチルシ

ラノール及び  $\epsilon$ -ブチルアミノトリメチルシラン等のアミノシラン類並びにシラノール類、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルメチルクロロシラン等のクロロシラン類が例示される。また、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基と併用してもよい。

[0047] 加水分解・縮合直後に得られるケイ素系樹脂中の末端シラノールを封止した後、溶媒を減圧下留去し、有機溶媒を加え、有機ケイ素樹脂を水洗する。

水洗時に用いる好ましい有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、ヘキサン等が例示され、単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

水洗には、一般的に超純水を用いるが、塩酸水溶液等の酸性水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液等を用いてもよい。水洗は、水層が中性になるまで行う方が好ましい。

[0048] 水洗後脱水し、溶媒を減圧下留去することにより、組成の制御が容易であり、かつ経時変化の無い安定な、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂が得られる。水洗後に用いる脱水剤としては、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等が例示され、脱水効果があり、樹脂を汚染しないものであれば種類にこだわることはない。

## 実施例

[0049] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

### 〔実施例 1〕

冷却管、滴下ロート、磁気攪拌子を備え、オイルバス中に入れた反応器（フラスコ）に 1-ブテン-3-メチル-3-オール（30g、348mmol）を仕込み攪拌した。滴下ロートにトリエトキシシラン（62.9g、383mmol）を仕込んだ。滴下ロートに仕込んだトリエトキシシラン（11.2 mL）をフラスコに注入し、オイルバスを 80°C にセットする。内温が 70°C になったら、0.1MPt-dvds キシレン溶液（13  $\mu$ L、0.0013mmol）をフラスコに入れ、反応を開始させる。反応

を継続させ、ガスクロマトグラフィーにより、閉環反応によるエタノールの生成量が、原料から予想される量に達したことを確認した。反応終了後、減圧蒸留により無色透明の液体 (58.2 g) を得た (沸点 : 13300Pa、117 - 120°C、収率 : 82%。ガスクロマトグラフィーによる測定で純度98%以上を確認。 )。

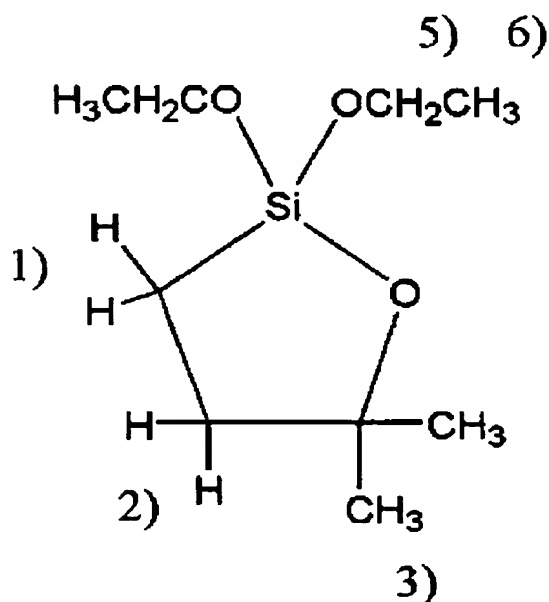
[0050] この無色透明液体について、270MHzの $^1\text{H}$ -NMRの測定を行ったところ、第1図のスペクトルを得た。 $\delta$ 値とその帰属は第1表のとおりであった。これにより得られた化合物は、下記構造であることが確認できた。

[0051] [表1]

第 1 表

測定法	$\delta$ (ppm)	帰 属
$^1\text{H}$ NMR	0. 7	1)
	1. 2	3), 6)
	1. 8	2)
	3. 8	5)

[0052] [化8]



[0053]  $^{13}\text{C}$ -NMRの測定を行ったところ、第2図のスペクトルを得た。

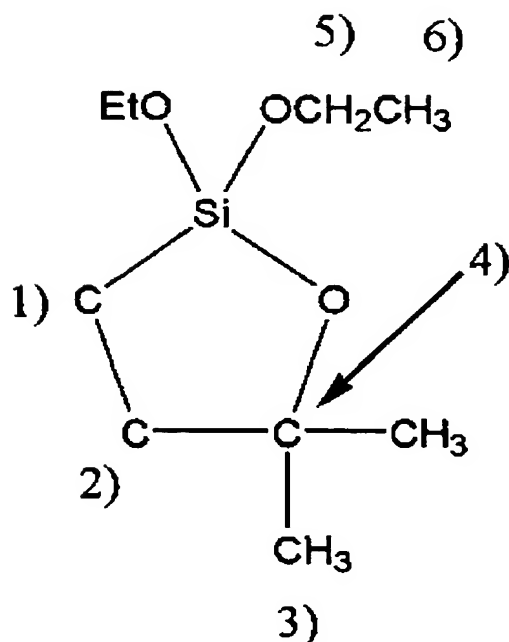
$\delta$  値とその帰属は第2表のとおりであった。これにより得られた化合物は、下記構造であることが確認できた。

[0054] [表2]

第 2 表

測定法	$\delta$ (ppm)	帰 属
$^{13}\text{C}$ NMR	3. 8 8	1)
	1 8. 1 6	6)
	2 9. 7 0	3)
	3 7. 4 3	2)
	5 9. 7 9	5)
	7 6. 2 5	4)

[0055] [化9]



[0056] [比較例 1]



実施例 1 において、2-メチル - 3 - ブテン - 2 - オールの代わりにアリルアルコールを用いた以外は、同一の方法で合成を行った。その結果、10種類以上の副生成物が得られ、化合物の精製ができなかった（ガスクロマトグラフィーによる測定で純度30%を確認。）。

[0057] 以下、本発明 2 を実施例によって具体的に説明する。

[実施例 2]

（有機ケイ素樹脂の合成）

滴下ロート、磁気攪拌子を備えた反応器に DESMBO（49g、240mmol）、メチルトリエトキシシラン（78.6 g、441mmol）、ヘキサメチルジシロキサン（19.5g、120mmol）、アセトン（91g）を仕込み攪拌した。滴下ロートに 1.5wt%塩酸水溶液（37.4g）を仕込み、ゆっくり滴下した。滴下終了後、室温で1.5時間攪拌した。続けて、ジイソプロピルエーテル（200g）を加えた後、無水硫酸マグネシウムを加え2時間脱水させた。無水硫酸マグネシウムをろ別し、攪拌させながらヘキサメチルジシラザン（38.7g、240mmol）をゆっくり加え、室温で2時間攪拌後、減圧下溶媒を留去する。メチルエチルケトン（200g）、1N-塩酸水溶液を加え洗浄後、水層が中性になるまで水洗を繰り返す。無水硫酸マグネシウムで脱水後、減圧下溶媒を留去し、有機ケイ素樹脂を得た（73.3g、89%）。

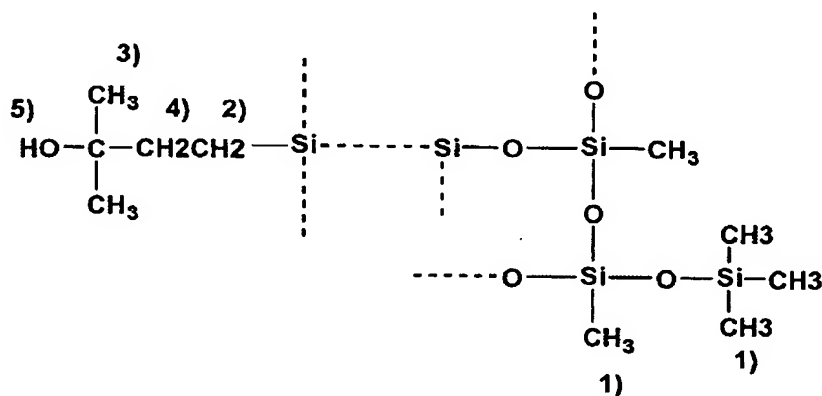
この有機ケイ素樹脂について、270MHzの<sup>1</sup>H-NMRの測定を行ったところ、第3図のスペクトルを得た。

δ値とその帰属は第3表のとおりであった。これにより得られた化合物は、下記構造であることが確認できた。

[0058] [表3]

測定法	$\delta$ (ppm)	帰属
$^1\text{H}$ NMR	0.1	1)
	0.6	2)
	1.2	3)
	1.5	4)
	2.8	5)

[0059] [化10]



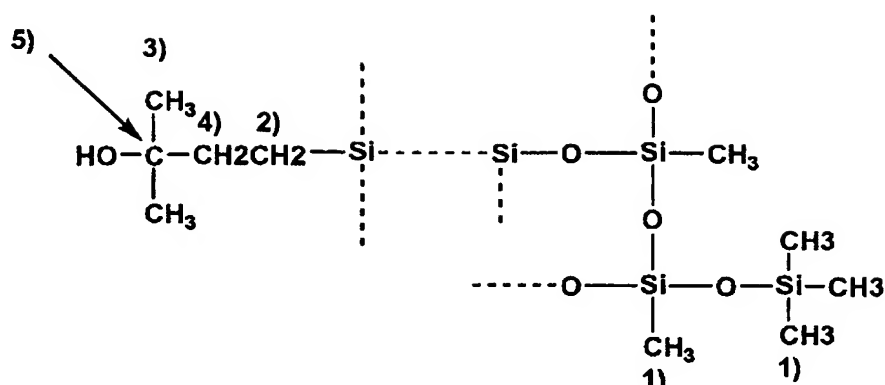
$^{13}\text{C}$ -NMRの測定を行ったところ、第4図のスペクトルを得た。

$\delta$  値とその帰属は第4表のとおりであった。これにより得られた化合物は、下記構造であることが確認できた。

[0060] [表4]

測定法	$\delta$ (ppm)	帰属
$^{13}\text{C}$ NMR	1.63	1)
	7.12	2)
	28.54	3)
	36.86	4)
	71.29	5)

[0061] [化11]



I Rの測定を行ったところ、第5図のスペクトルを得た。

3 4 0 0  $\text{cm}^{-1}$ にO-H伸縮振動が観測され、アルコール性水酸基の存在が確認された。

[0062] [実施例3]

(安定性試験)

溶媒として、0.5wt%の水を含有したプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを調製した。実施例1で調製した有機ケイ素樹脂を10wt%の濃度で溶媒に溶かし、サンプルとした。本サンプルを60℃3日間放置し分子量変化を追跡した。結果を表5に示す。

[0063] [表5]

日数	Mw	Mn	Mw / Mn
0	3 4 0 0	2 7 0 0	1 . 3
1	3 3 0 0	2 6 0 0	1 . 3
2	3 4 0 0	2 7 0 0	1 . 3
3	3 3 0 0	2 6 0 0	1 . 3

分子量変化が無く、安定な有機ケイ素樹脂であることを確認した。

[0064] [比較例2]

(樹脂末端シラノールを封止しない場合)

滴下ロート、磁気攪拌子を備えた反応器に1,1-ジエチル-5,5-ジメチル-1-シラ-2-オキサシクロペンタン(49g、240mmol)、メチルトリエトキシシラン(78.6g、441mmol)、ヘキサメチルジシロキサン(19.5g、120mmol)、アセトン(91g)を仕込み攪拌した。滴下ロートに1.5wt%塩酸水溶液(37.4g)を仕込み、ゆっくり滴下した。滴下終了後、室温で1.5時間攪拌した。減圧下、溶媒を留去したところ、ゲル化した。

### 産業上の利用可能性

[0065] 本発明1の製造方法は、有機置換基により保護されたアルコール性水酸基及びアルコキシル基を有する環状有機ケイ素化合物を安価に製造する技術として有用である。

本発明1により得られる環状有機珪素化合物は、リソグラフィーに用いるレジスト原料として有用である。

本発明2のアルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂は、リソグラフィー用材料及び有機-無機ハイブリッド材料等の原料として有用である。

### 図面の簡単な説明

[0066] [図1]第1図は実施例1で得られた化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

[図2]第2図は実施例1で得られた化合物の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルである。

[図3]第3図は実施例1で得られた有機ケイ素樹脂の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

[図4]第4図は実施例1で得られた有機ケイ素樹脂の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示す。

[図5]第5図は実施例1で得られた有機ケイ素樹脂のIRスペクトルを示す。

## 請求の範囲

- [1] 遷移金属触媒の存在下で、下記一般式（１）で表されるオレフィン類および下記一般式（２）で表されるアルコキシシランを反応させることを特徴とする下記一般式（３）で表される環状有機ケイ素化合物の製造方法。

[化1]



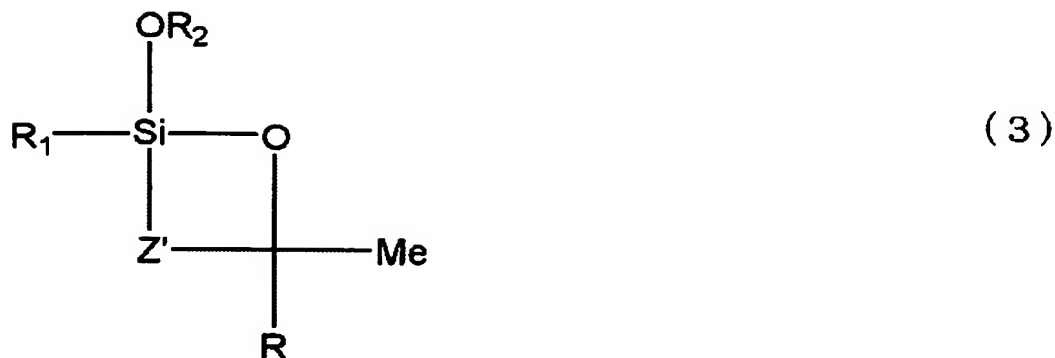
[式中、Zは、水酸基が結合する炭素原子から遠い末端炭素原子 $\text{C}_E$ が炭素-炭素不飽和結合を形成している炭素数2～5のアルケニル基を示し、Rはメチル基または水素を示し、Meはメチル基を示す。]

[化2]



[式中、 $\text{R}_1$ は、炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシル基を示し、 $\text{R}_2$ は炭素数1～3のアルキル基を示し、複数の $\text{R}_2$ は互いに同一でも異なってもよい。]

[化3]



〔式中、Z' は、Zの炭素-炭素不飽和結合を飽和結合にし、Zの末端炭素原子C<sub>E</sub>がSi原子と結合する炭素数2～5のアルキレン基を示し、Rはメチル基または水素を示し、R<sub>1</sub>は炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシル基を示し、R<sub>2</sub>は炭素数1～3のアルキル基を示す。〕

- [2] 上記一般式(3)で表される環状有機ケイ素化合物、又はこれと多官能アルコキシシランからなる混合物を加水分解及び縮合してなり、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂。
- [3] 請求項1記載の一般式(3)で表される環状有機ケイ素化合物又はこれと多官能アルコキシシランからなる混合物を、生成する重合体の濃度を30質量%以下に維持しつつ、有機溶媒中で加水分解及び縮合することを特徴とするアルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂の製造方法。

## 要 約 書

### 【要約】

【課題】 オキサ - シラシクロペンタン類と同様の環状有機珪素化合物の合成を、1 段反応で完結させる製造法を提供する。組成の制御が容易であり、かつ経時的に安定な、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂及びその製造法を提供する。

【解決手段】 遷移金属触媒の存在下、下式(1)のオレフィン類及び下式(2)のアルコキシシランを反応させて下式(3)の環状有機ケイ素化合物を製造する。

### 【化 1】



〔式中、Zは末端炭素原子がC=C結合を形成している炭素数2～5のアルケニル基、Rはメチル基または水素、Meはメチル基。〕

### 【化 2】



〔式中、R<sub>1</sub>は、炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシル基、R<sub>2</sub>は炭素数1～3のアルキル基。〕

### 【化 3】



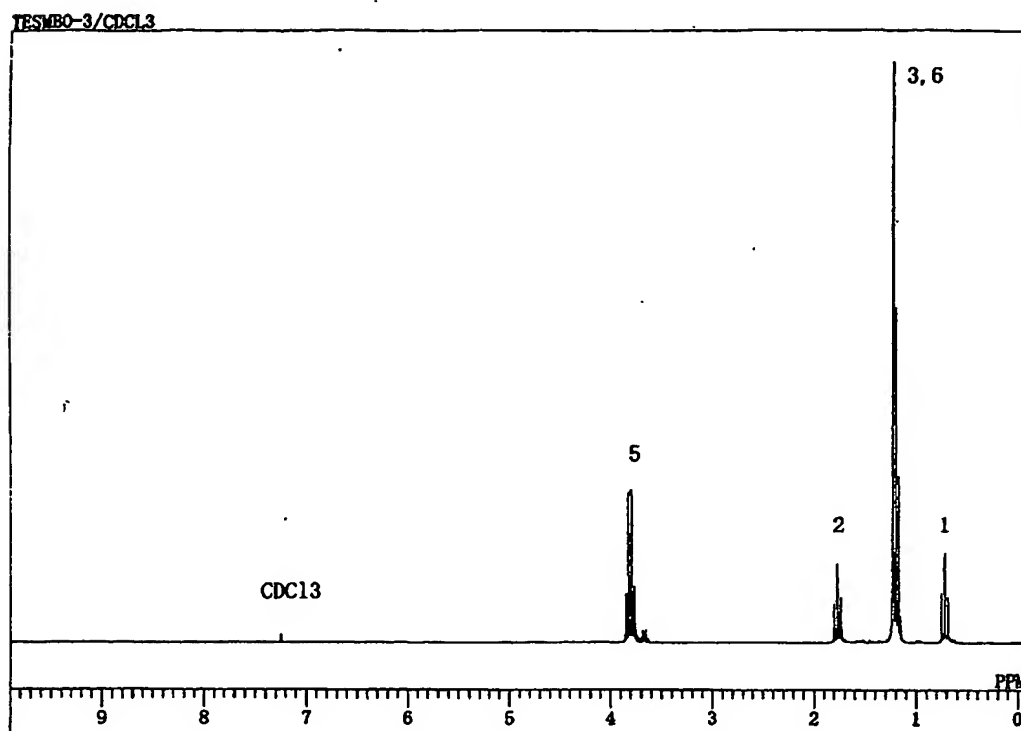
〔式中、Z' は炭素数2～5のアルキレン基。〕

上式(3)の有機ケイ素化合物、又はこれと多官能アルコキシシランからなる混合物を加水分解及び縮合してなる、アルコール性水酸基を有する有機ケイ素樹脂。

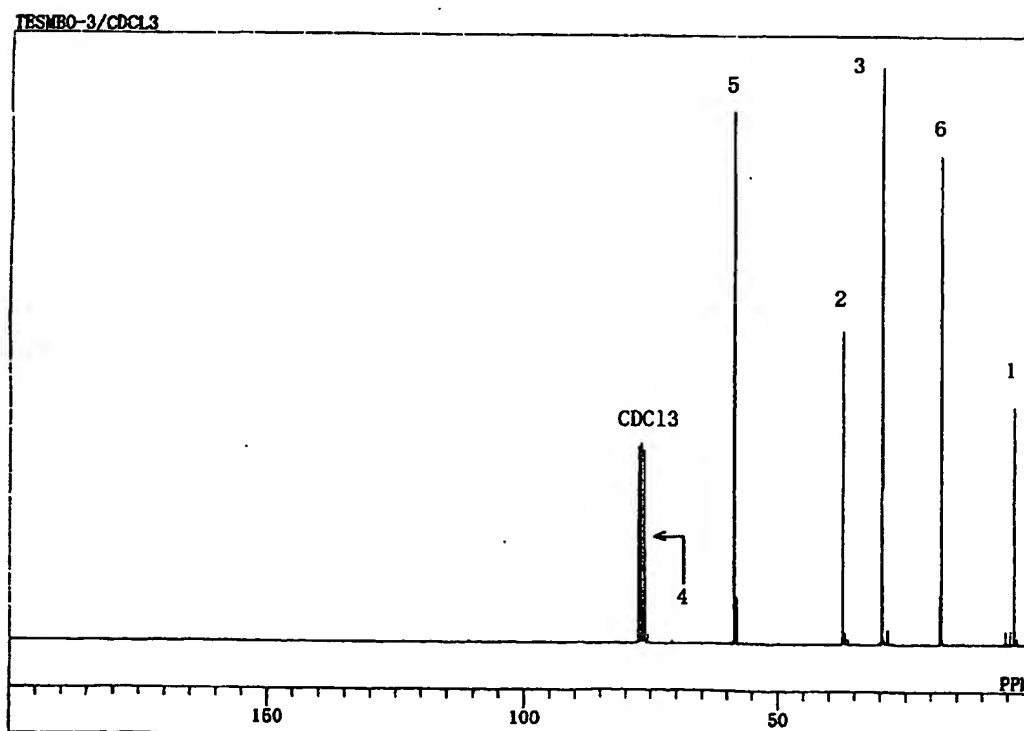
【選択図】            なし



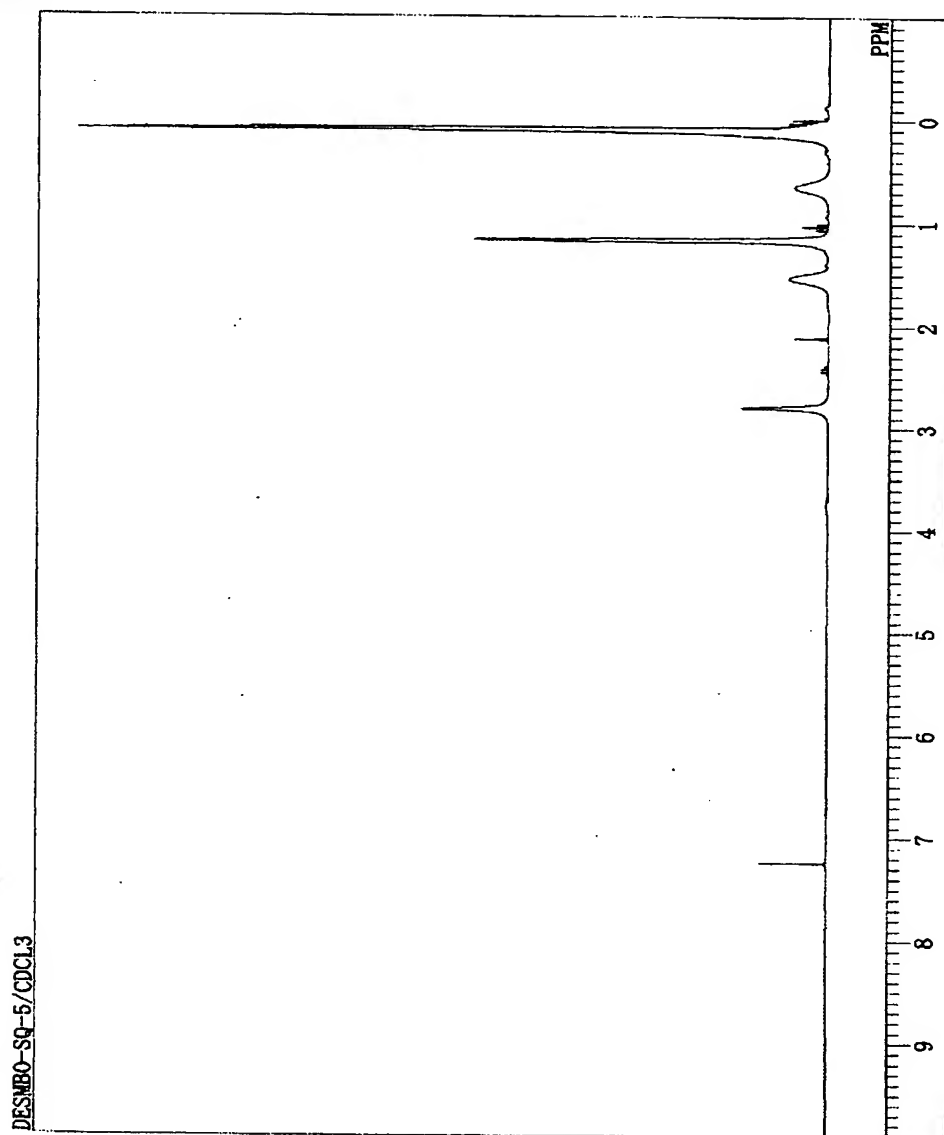
[図1]



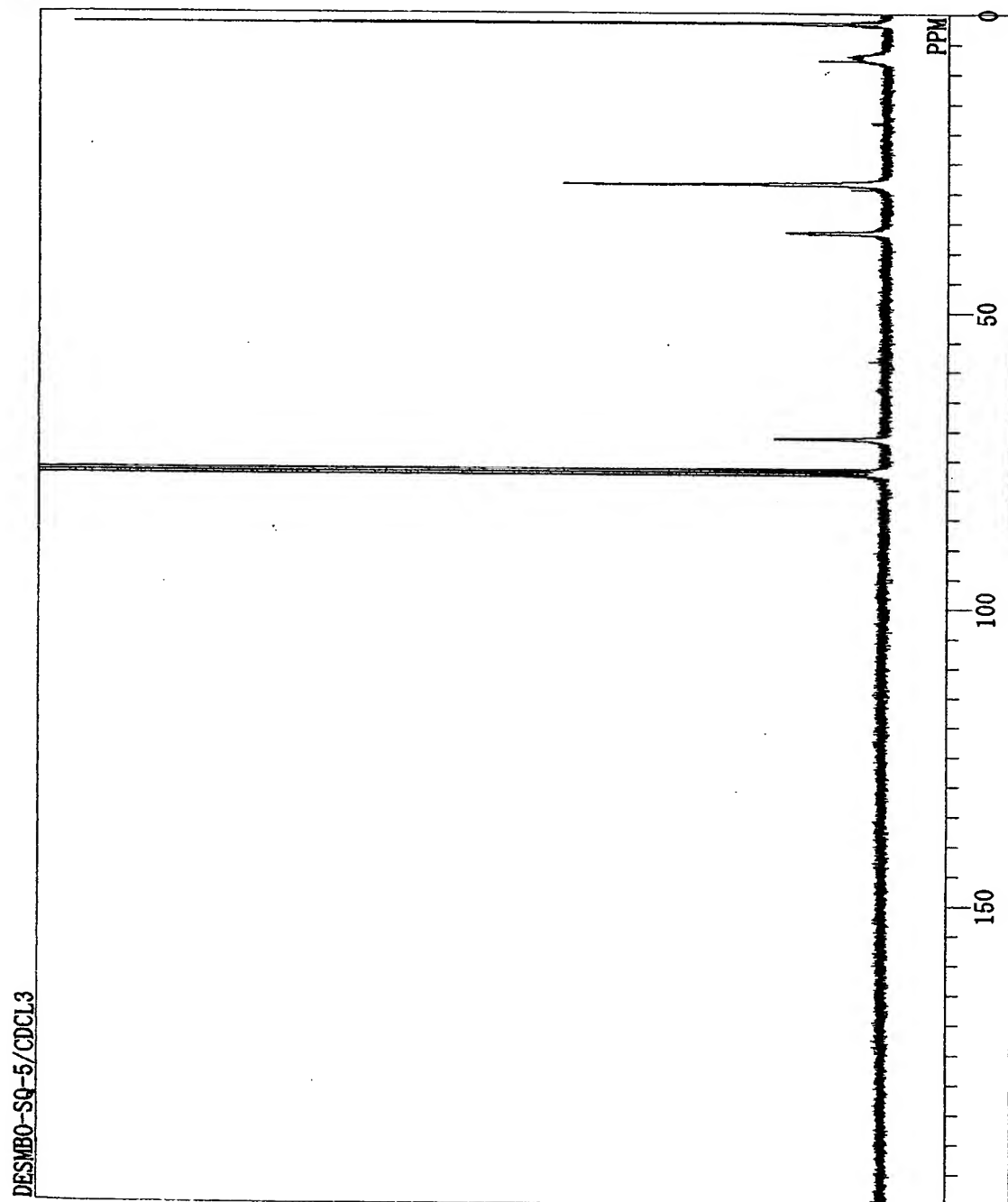
[図2]



[図3]



[図4]



[5]

